

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004724

International filing date: 10 March 2005 (10.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-092026
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10.3.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 2 0 2 6

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

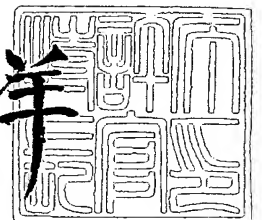
J P 2 0 0 4 - 0 9 2 0 2 6

出 願 人
Applicant(s): 東 邦 チ タ ニ ウ ム 株 式 会 社

2 0 0 5 年 4 月 1 5 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0431603
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 4/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 3 番 5 号 東邦チタニウム株式会社内
 【氏名】 堺 英樹
【特許出願人】
 【識別番号】 390007227
 【氏名又は名称】 東邦チタニウム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100098682
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 赤塚 賢次
 【電話番号】 03-3251-5108
【選任した代理人】
 【識別番号】 100071663
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 福田 保夫
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 047692
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9606127
 【包括委任状番号】 9604804

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ルチル化率が 10%以下であって、BET 比表面積が $20 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるアナターゼ型酸化チタン粉末。

【請求項 2】

前記酸化チタン粉末が四塩化チタンの気相反応で得られる請求項 1 に記載のアナターゼ型酸化チタン粉末。

【請求項 3】

前記酸化チタン粉末が、四塩化チタン、酸素、水素及び水蒸気を気相状態で反応して得られる請求項 1 に記載のアナターゼ型酸化チタン粉末。

【請求項 4】

前記酸化チタン粉末が、四塩化チタン、酸素、水素及び水蒸気を予め $450 \sim 650^\circ\text{C}$ に加熱した後、気相反応状態で反応して得られる請求項 1 に記載のアナターゼ型酸化チタン粉末。

【請求項 5】

前記四塩化チタンの気相反応において、四塩化チタン 1 l に対し、酸素ガス供給量が $60 \sim 90 \text{ l}$ 、水素ガス供給量が $60 \sim 90 \text{ l}$ 、水蒸気供給量が $240 \sim 600 \text{ l}$ である請求項 1 に記載のアナターゼ型酸化チタン粉末。

【請求項 6】

硫黄原子の含有率が 10 ppm 未満であることを特徴とする請求項 1 に記載のアナターゼ型酸化チタン粉末。

【請求項 7】

平均粒径が $10 \sim 100 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のアナターゼ型酸化チタン粉末。

【請求項 8】

四塩化チタン、酸素、水素及び水蒸気を予め $450 \sim 650^\circ\text{C}$ に加熱した後、気相反応状態で反応させることを特徴とするアナターゼ型酸化チタン粉末の製造方法。

【請求項 9】

前記四塩化チタンの気相反応において、四塩化チタン 1 l に対し、酸素ガスを $60 \sim 90 \text{ l}$ 、水素ガスを $60 \sim 90 \text{ l}$ 、水蒸気を $240 \sim 600 \text{ l}$ 供給することを特徴とする請求項 8 に記載のアナターゼ型酸化チタン粉末の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】アナターゼ型酸化チタン粉末およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は比表面積が小さくかつルチル化率の低いアナターゼ型酸化チタンに関し、具体的には、光触媒、光学材料等に使用しうる酸化チタンに関する。

【背景技術】

【0002】

酸化チタン粉末は白色顔料として古くから使用されており、近年は化粧品などの紫外線遮蔽版、光触媒、コンデンサ、サーミスタの構成材料、あるいはまたチタン酸バリウムの原料等電子材料に用いられる焼結材料に広く利用されている。また、酸化チタンは可視光付近の波長領域において大きな屈折率を示すため、可視光領域では殆ど光吸収は起こらない。このことから最近化粧品、医薬あるいは塗料等の紫外線遮蔽が要求されるような材料や、液晶ディスプレイ表示部やプラスチックレンズなどの反射防止膜として利用されている。反射防止膜は通常フッ素樹脂、シリコン系樹脂などの低屈折率の樹脂などで形成される層と、高屈折率層を交互に重ねたものであり、酸化チタンはこの反射防止膜の高屈折率層材料として使用されている。さらに、最近需要が増加してきているプラズマディスプレイにおいては、その輝度を向上させるため、基盤用隔壁に用いられるガラス板に酸化チタンを被覆して反射率の改善を図ったり、ガラス板にルチル型酸化チタン粉末を配合して屈折率の改善を図ったりしている。

【0003】

ルチル型酸化チタンは、アナターゼ型酸化チタンに比べ、紫外線遮蔽効果や高屈折率などの光学特性や高誘電特性などの電気特性において優れた性能を発揮することができる。

【0004】

また、酸化チタンにそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射することによって酸化チタンが励起され、伝導帯に電子が、価電帯に正孔が生じるが、この電子による還元力また正孔による酸化力を利用した光触媒の用途開発が盛んに行われている。この酸化チタン光触媒の用途は多岐にわたっており、水の分解による水素の発生、排ガス処理、空気清浄、防臭、殺菌、抗菌、水処理、証明機器等の汚れ防止等、数多くの用途開発が行われている。

【0005】

アナターゼ型酸化チタンは、その触媒活性の高さから光触媒材料として用いられている。

【0006】

アナターゼ型酸化チタンを得る方法としては、特開平8-333117号公報に TiO_2 に換算して5.0～100g/lの硫酸チタニルとチタンに対するモル比1.0～3.0の過剰硫酸とを含む硫酸チタニル水溶液に、この水溶液中の全硫酸根に対し等モル以上の尿素を加えて、85℃以上沸点以下に加熱し、析出したメタチタン酸粒子を回収して650～850℃で焼成することを特徴とする、粒度が均一で比表面積の大きいアナターゼ型酸化チタン粒子の製造方法が開示されている。

【0007】

また、特開2001-287997号公報には、四塩化チタンの気相反応において、標準状態と仮定したときのガスの体積を、四塩化チタンガス11に対し、酸素1～301の割合で接触させ、700～850℃で酸化反応を行い酸化チタン粒子を生成させ、得られた酸化チタン粒子を300～850℃で加熱処理する製造方法が開示されている。

【特許文献1】特開平8-333117号公報

【特許文献2】特開2001-287997号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1に記載の方法により得られた酸化チタン粒子は、比表面積が大きく、光触媒として使用した際の分散性が悪く、またその取扱いが非常に困難であった。また、特許文献2に記載の酸化チタン粉末はルチル化率が20%と高いものである。

【0009】

これら酸化チタンはルチル型酸化チタンとアナターゼ型酸化チタンの混合物であり、比表面積が小さく分散性に優れるものであっても、ルチル化率が比較的高いものであった。ルチル化率のより低い酸化チタンの場合、比表面積が大きく、分散性に劣るものであった。このため、より高い光触媒活性が得られ、かつ分散性に優れた酸化チタン粉末が要求されていた。

【0010】

従って、本発明の目的は、特許文献2に記載の酸化チタン粉末よりも比表面積が大きく、かつ特許文献2に記載の酸化チタン粉末よりもルチル化率がより低い酸化チタン粉末およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特許文献2に記載の酸化チタン粉末よりもより比表面積が大きく、かつルチル化率の低いアナターゼ型酸化チタン粉末を見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明の酸化チタン粉末は、ルチル化率が10%以下であって、BET比表面積が $20 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【0013】

また、四塩化チタンを気相状態で酸化あるいは加水分解する気相法において、ルチル化率が10%以下であって、BET比表面積が $20 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるアナターゼ型酸化チタン粉末の製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

すなわち、本発明は、四塩化チタンガス、酸素ガス、水素ガスおよび水蒸気を気相状態で反応させ酸化チタン粉末を製造する方法において、四塩化チタンガス、酸素ガス、水素ガスおよび水蒸気の各原料ガスを予め $450 \sim 650^\circ\text{C}$ に加熱し、各原料ガスの供給量を、四塩化チタン11に対し、酸素ガスを60～901、水素ガスを60～901、水蒸気を240～6001とすることを特徴とするアナターゼ型小比表面積酸化チタン粉末の製造方法である。

【発明の効果】

【0015】

本発明の酸化チタン粉末は、ルチル化率が低いにも関わらずBET比表面積が小さく、光触媒用途として有用である。また、本発明の酸化チタン粉末の製造方法は、ルチル化率が低いにも関わらずBET比表面積が小さいアナターゼ型酸化チタン粉末を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の酸化チタン粉末のルチル化率は10%以下、好ましくは8%以下、より好ましくは5%以下である。ルチル化率がこのように低い範囲であれば、高い光触媒活性が得られるものである。

【0017】

ここで、ルチル化率の測定方法は、ASTM D3720-84の方法に従いX線回折測定を行い、ルチル型結晶酸化チタンの最強回折線（面指数110）のピーク面積 I_r と、アナターゼ型酸化チタンの最強回折線（面指数101）のピーク面積 I_a を求め、次式により算出して求められる。

ルチル化率（重量%） $= 100 - 100 / (1 + 1.2 \times I_r / I_a)$

式中、 I_r および I_a はX線回折スペクトルの該当回折線におけるベースラインから突出

した部分の面積をいい、その算出方法は公知の方法で行えばよく、例えばコンピュータ計算、近似三角形化等の手法により求められる。

【0018】

また、本発明の酸化チタン粉末のBET比表面積は、 $20 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $20 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $20 \sim 40 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。また、平均粒径は、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ 、好ましくは $15 \sim 80 \text{ nm}$ 、より好ましくは $20 \sim 75 \text{ nm}$ である。

【0019】

本発明のアナターゼ型酸化チタン粉末は、四塩化チタンを気相酸化反応させる気相法により得られるものであるため、液相法で得られる酸化チタンのように不純物元素の混入や残存がない。具体的には、Fe、Al、SiおよびNaの含有量が 100 ppm 未満であり、Clの含有量が 700 ppm 以下であり、硫黄原子の含有量が 10 ppm 未満、好ましくは 7 ppm 未満、特に好ましくは 5 ppm 未満である。

【0020】

本発明のアナターゼ型酸化チタンの製造方法としては、例えば四塩化チタンを気相中で酸素と接触させ酸化させる気相反応法、水素ガス等の燃焼して水を生成する可燃性ガスと酸素を燃焼バーナーに供給し火炎を形成し、この中に四塩化チタンを導入する火炎加水分解法等の方法が挙げられる。

【0021】

以下、本発明の酸化チタン粉末の製造方法について詳しく説明する。

【0022】

本発明の酸化チタンの製造方法は、四塩化チタンを気相中で加水分解あるいは酸化させる方法であって、具体的には四塩化チタン蒸気と、水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気とを気相状態で接触させる。このとき、四塩化チタンガスの反応部への供給量 1 l に対し、酸素ガスおよび水素ガスの供給量は $60 \sim 90 \text{ l}$ 、好ましくは $70 \sim 90 \text{ l}$ 、より好ましくは $80 \sim 90 \text{ l}$ である。水蒸気の供給量は、四塩化チタンガスの反応部への供給量 1 l に対し、 $240 \sim 600 \text{ l}$ である。水蒸気の供給量が多すぎると、四塩化チタンの加水分解が促進され、酸化チタン粒子が微細化し比表面積が増加する。また、水蒸気供給量が少なすぎると、反応が充分に行われず、未反応四塩化チタンが混入する。比表面積 $20 \sim 40 \text{ m}^2 / \text{g}$ の酸化チタンを製造する場合、水蒸気の供給量は $240 \sim 400 \text{ l}$ にすることが好ましい。上記各原料ガスの供給量は、反応スケールあるいは各ガスを供給するノズル径等により異なるので適宜設定するが、反応部での各ガス、特に四塩化チタンガスの供給速度は、反応部の燃焼炎において乱流域になるように設定することが望ましい。また、供給する上記各成分ガスをアルゴンや窒素等の不活性ガスで希釈し反応部に供給し反応させることもできる。

【0023】

また、上記の四塩化チタンガス、酸素ガス、水素ガスおよび水蒸気を反応部に供給する際、予め予熱して供給して反応させる。具体的には $450 \sim 650^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 600^\circ\text{C}$ である。このとき、予熱温度が高すぎるとルチル化率が増加し、また予熱温度が 450°C 未満では反応が充分に行われない。

【0024】

上記のように各成分を反応させ酸化チタンを生成させた後、生成粒子の凝集を防ぐために、少なくとも酸化チタン粒子が焼成する温度以下、具体的には 200°C 程度まで冷却を行う。

【0025】

上記のようにして得られた酸化チタン粉末は、その後粉末に含まれる塩化水素等の塩素分を加熱処理等により除去し、必要に応じて分級あるいは篩別を行い、本発明のアナターゼ型酸化チタン粉末を得る。

【0026】

以下、本発明のアナターゼ型酸化チタン粉末を得る製造する具体的なプロセスの一例を示す。先ず、液状の四塩化チタンを予め $450 \sim 650^\circ\text{C}$ に加熱し、気化させ、必要に応

じて窒素ガス希釈して反応炉に導入する。四塩化チタンの導入と同時に、予め450～650℃に加熱した酸素ガス、水素ガスおよび水蒸気を必要に応じて窒素ガスで希釈して反応炉に導入し、酸化反応を行う。酸化反応の反応温度は、酸化チタンが生成する温度以上であり、かつ酸化チタンの結晶構造がルチル型に転移する温度以下の温度領域で反応を行う必要があり、通常500～700℃、好ましくは550～650℃ある。本発明のアナターゼ型酸化チタン粉末を得るためには、このように比較的低温で酸化反応を行うことが望ましい。

【0027】

生成したアナターゼ型酸化チタン粒子を冷却部に導入し、空気などの冷却ガスを酸化チタン粉末に接触させ、酸化チタン粉末を200℃程度に冷却する。その後、生成した酸化チタン粉末を捕集し、酸化チタン粉末中に残存する塩素分を、真空加熱、空気あるいは窒素ガス雰囲気中での加熱あるいはスチーム処理等の加熱処理あるいはアルコールとの接触処理により除去し、本発明のアナターゼ型酸化チタン粉末を得ることができる。酸化チタン中に残存する塩素分を空气中で加熱処理して除去する場合、加熱処理温度は300～400℃、処理時間10～20時間である。

【0028】

本発明のアナターゼ型酸化チタン粉末は、光触媒、光学材料などの用途に利用可能であり、特に光触媒用途として有用である。

【0029】

次に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これは単に例示であって本発明を制限するものではない。

【実施例1】

【0030】

四塩化チタンを気相中で酸素と接触させ酸化させる気相反応法によりアナターゼ型酸化チタン粉末を製造した。まず、内径12mm、外径20mmの多重管バーナーを上部に具備した気相反応管において、多重管バーナーに約500℃に予熱した四塩化チタンを供給し、一方の供給ノズルより500℃に予熱した水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気を供給し、気相反応管内で約600℃にて酸化反応させ、酸化チタン粉末を生成させた。このとき四塩化チタンは標準状態として500ml/分、酸素ガスは40l/分、水素ガスは40l/分、水蒸気は130l/分でそれぞれ供給した。その後、気相反応管の下部に位置する冷却部に室温の空気を400l/分で供給し、生成酸化チタン粉末を冷却した。その後、得られた酸化チタン粉末を大気中で380℃で18時間加熱処理した。このようにして得られた酸化チタン粉末について、平均粒径、ルチル化率、比表面積、不純物含有量および粒度分布を測定し、その結果を表1に示した。尚、酸化チタンの平均粒径、ルチル化率、比表面積、不純物含有量および粒度分布は以下の方法で測定した。

【0031】

(平均粒径)

電子顕微鏡 (SEM) により酸化チタン粉末を観察し、インターセプト法により測定した。(解析数200個)

【0032】

(ルチル化率)

ASTM D 3720-84に準拠してX線回折パターンにおける、ルチル型結晶酸化チタンの最強干渉線(面指数110)のピーク面積 I_r と、アナターゼ型結晶酸化チタンの最強干渉線(面指数101)のピーク面積 I_a を求め、前述の算出式より求めた。なお、X線回折測定条件は以下の通りである。

【0033】

(X線回折条件)

回折装置 RAD-1C (株式会社リガク製)

X線管球 Cu

管電圧、管電流 40kV, 30mA

スリット DS-SS: 1度、RS 0.15mm
モノクロメータ グラファイト
測定間隔 0.002度
計数方法 定時計数法

【0034】

(比表面積)

BET法により測定した。

【0035】

(不純物含有量)

酸化チタン中の硫黄成分については燃焼赤外線吸収法により測定した。酸化チタン中のFe、Al、Si、およびNa成分についてはプラズマ発光分光分析法により測定した。酸化チタン中のCl成分については硝酸銀滴定法により測定した。

【0036】

(粒度分布)

レーザー光散乱回折法粒度測定機(LA-700:堀場製作所)を用い、適量の酸化チタン粉末を純水に懸濁させてから超音波をかけて3分間分散させ、粒度を測定し、体積統計値の粒度分布を求めた。なお、粒度分布はD90(積算粒度90%の粒径(μm))、D50(積算粒度50%の粒径(μm))、D10(積算粒度10%の粒径(μm))を求め、粒度分布(SPAN)を下記の式で算出した。

$$\text{SPAN} = (\text{D}90 - \text{D}10) / \text{D}50$$

【実施例2】

【0037】

水蒸気供給量を2001/分とした以外は、実施例と同様に酸化チタン粉末を製造した。得られた酸化チタン粉末の平均粒径、ルチル化率、比表面積、不純物含有量および粒度分布を表1に示す。

【実施例3】

【0038】

水蒸気供給量を3001/分とした以外は、実施例と同様に酸化チタン粉末を製造した。得られた酸化チタン粉末の平均粒径、ルチル化率、比表面積、不純物含有量および粒度分布を表1に示す。

【0039】

比較例1

酸素ガスおよび水素ガス供給量をそれぞれ951/分とし、水蒸気供給量を3501/分とした以外は実施例1と同様に酸化チタン粉末を製造した。得られた酸化チタン粉末の平均粒径、ルチル化率、比表面積、不純物含有量および粒度分布を表1に示す。

【0040】

比較例2

四塩化チタン、水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気の予熱温度を800℃とした以外は実施例1と同様に酸化チタン粉末を製造した。得られた酸化チタン粉末の平均粒径、ルチル化率、比表面積、不純物含有量および粒度分布を表1に示す。

【0041】

比較例3

四塩化チタン、水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気の予熱温度を400℃とし、水素ガスおよび酸素ガス供給量を201/分、水蒸気供給量を1101/分とし、実施例1と同様に酸化チタン粉末を製造することを試みたが、反応が進行せず酸化チタン粉末を製造することができなかった。

【0042】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
平均粒径 (nm)	100	80	75	55	95
ルチル化率 (%)	4.6	2.2	4.2	8.6	92.2
比表面積 (m ² /g)	26.0	33.3	42.4	86.2	30.5
不純物含有量 (ppm)					
S	<10	<10	<10	<10	<10
Fe	10	10	10	10	10
Al	<10	<10	<10	<10	<10
Si	<10	<10	<10	<10	<10
Na	<10	<10	<10	<10	<10
Cl	500	570	690	820	540
粒度分布					
D90	1.80	1.18	2.08	2.65	1.85
D50	0.60	0.44	0.41	0.40	0.54
D10	0.18	0.15	0.14	0.10	0.20
SPAN	2.7	4.9	4.7	6.4	3.1

【0043】

表 1 から明らかなように、実施例は四塩化ガス、酸素ガス、水素ガス及び水蒸気を 450～650℃に予熱し、かつ四塩化チタンガス供給量 1 l/分に対し、酸素ガスおよび水素ガス供給量を 60～90 l/分、水蒸気供給量を 240～600 l/分で供給しているため、得られた酸化チタン粉末は、ルチル化率は 10%以下と低くかつ比表面積も比較例 1 より低いものであった。また、平均粒径も大きく、狭い粒度分布を有しており、溶媒中での分散性に優れるものである。比較例 1 は水蒸気供給量が多いため比表面積が大きくなり、酸素ガスおよび水素ガスの供給量が多すぎるため粒度分布が低く、分散性の悪いものであった。また、比較例 2 は四塩化チタン、酸素ガス、水素ガスおよび水蒸気の予熱温度が高すぎるためルチル化率が高くなった。さらに、比較例 3 は、予熱温度が低く、酸素ガス、水素ガス、および水蒸気ガスの供給量も少ないため、四塩化チタンの酸化反応が十分に促進されず、アナターゼ型酸化チタン粉末を得ることができなかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特許文献2に記載の酸化チタン粉末よりも比表面積が大きく、かつルチル化率がより低い酸化チタン粉末およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 ルチル化率が10%以下であって、BET比表面積が $20 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるアナターゼ型酸化チタン粉末。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-092026
受付番号	50400505669
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 3月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月26日

特願 2 0 0 4 - 0 9 2 0 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 0 0 0 7 2 2 7]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 7 月 5 日

[変更理由] 住所変更

住 所 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 3 番 5 号
氏 名 東邦チタニウム株式会社